

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3045683 A1**

⑤ Int. Cl. 3:
C22C 11/02
H 01 M 4/73

⑳ Aktenzeichen:
㉑ Anmeldetag:
㉒ Offenlegungstag:

P 30 45 683.8-24
4. 12. 80
9. 6. 82

Erfindungsgegenstand

㉓ Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:
Heubner, Ulrich, Dipl.-Ing. Dr., 5980 Werdohl, DE; Nilmen,
Fehmi, Dipl.-Ing. Dr., 6238 Krieffel, DE

DE 3045683 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ **Blei-Calcium-Legierung**

DE 3045683 A1

3045683

- 8 -

PATENTANSPRÜCHE

1. Blei-Calcium-Legierung zur Herstellung von Gittern für wartungsfreie, tiefentladbare und zyklenfeste Bleiakkumulatoren, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung 0,01 bis 0,10 Gew.% Calcium, 0,01 bis 0,2 Gew.% Wismut, 5 0,001 bis 0,05 Gew.% Silber, Rest Blei.
2. Blei-Calcium-Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Zinngehalt von bis zu 1,5 Gew.%.
- 10 3. Blei-Calcium-Legierung nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, gekennzeichnet durch einen Aluminiumgehalt von 50 bis 500 g/t.

ORIGINAL INSPECTED

JU45083

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
6000 Frankfurt/Main 1

2

03.12.1980
-DRQ/GKP-

Prov. Nr. 8641 M

Blei-Calcium-Legierung

Die Erfindung betrifft eine Blei-Calcium-Legierung zur Herstellung von Gittern für wartungsfreie, tiefentladbare und zyklenfeste Bleiakkumulatoren.

- 5 Alternative Legierungen zur antimonarmen Bleilegierung, beispielsweise gemäß DE-PS 21 51 733, dürfen nicht zu wesentlich größerem Verarbeitungsaufwand führen, müssen vergleichbare Festigkeitseigenschaften aufweisen und dürfen die Wasserstoffüberspannung an den negativen Elektroden
10 nicht ungünstig beeinflussen. Letzteres führt zu der Forderung, vorzugsweise nur solche Legierungselemente zu betrachten, deren Wasserstoffüberspannung so gering ist, daß sie sich aus wässrigen Lösungen gar nicht erst abscheiden lassen. Es kommen demnach Alkali- und die Erdalkalimetalle
15 als Legierungselemente in Betracht. Aufgrund der bisher vorhandenen Kenntnisse ist vor allem Calcium in die engere Wahl gezogen worden, da es am preisgünstigsten ist und in nahezu unbegrenzten Mengen verfügbar.
- 20 Die Möglichkeit, den binären Blei-Calcium-Legierungen durch Zusatz von Zinn höhere mechanische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit zu geben, ist seit einiger Zeit bekannt (DE-AS 22 30 341). Für eine nennenswerte Verbesserung dieser Eigenschaften ist jedoch ein Zinnzusatz erforderlich,
25 der mehr als etwa das 10-fache der jeweiligen Calciummenge beträgt. Im übrigen reicht dieser relativ hohe Zinnzusatz

- 2 -

ORIGINAL INSPECTED

3045683

- 2 - 3

nicht aus, die Nachteile der aus Blei-Calcium-Gittern hergestellten Bleiakkumulatoren, wie geringe Tiefentladbarkeit und beschleunigter Kapazitätsrückgang bei zyklischer Lade-/Entladebeanspruchung, zu vermeiden.

5

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einer Blei-Calcium-Legierung für die Gitter von Bleiakkumulatoren neben guten mechanischen auch gute elektrische bzw. elektrochemische Eigenschaften zu verleihen.

10

Die Lösung dieser Aufgabe besteht in einer Blei-Calcium-Legierung der Zusammensetzung 0,01 bis 0,10 Gew.% Calcium, 0,01 bis 0,2 Gew.% Wismut, 0,001 bis 0,05 Gew.% Silber, Rest Blei.

15

Eine solche Legierung kann in vorteilhafter Weise auf der Basis von Sekundärblei erschmolzen werden, so daß auf die Verwendung von Feinblei verzichtet werden kann.

20

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung kann die Blei-Calcium-Legierung noch bis zu 1,5 Gew.% Zinn sowie gegebenenfalls noch 50 bis 500 g/t Aluminium enthalten.

25

Durch den Zusatz von Wismut und Silber wird die Korngrenzenwanderung in den binären und in den zinnarmen Blei-Calcium-Legierungen beschleunigt, wodurch diese verhältnismäßig schnell aushärten. Es ist deshalb möglich, die beispielsweise im herkömmlichen Kokillenguß aus den binären bzw. zinnarmen Blei-Calcium-Legierungen hergestellten Batteriegitter unmittelbar nach dem Gießen, ohne daß eine Auslagerung erforderlich wäre, zu verarbeiten. Die Beschleunigung der Korngrenzenwanderung bewirkt darüber hinaus einen schnellen Abbau der Potentialunterschiede im Gefüge, so daß die Blei-Calcium-Legierungen auf der Basis von Sekundärblei gegenüber denen auf der Basis von

30
35

3U45683

- 7 - 4

Feinblei bei einer anodischen Dauerbelastung korrosionsbeständiger und bei einer zyklischen Beanspruchung weniger anfällig gegenüber interkristalliner Korrosion sind.

- 5 Bei den zinnreichen Blei-Calcium-Legierungen wird die gefügestabilisierende Wirkung des Zinns durch den Wismut- und den Silberzusatz mit einer hexagonalen Einformung der Subkörner unterstützt, so daß die bekannte gute Korrosionsbeständigkeit und mechanische Festigkeit dieser
10 Legierungen noch weiter verbessert ist.

- In vorteilhafter Weise wird der Calciumabbbrand und die Verkrätzungsneigung der erfindungsgemäßen Blei-Calcium-Legierung durch die Zugabe von Aluminium in den genannten
15 Bereichen sehr stark unterdrückt.

Die Erfindung ist im folgenden anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert:

- 20 1. Beispiel
Aus einer Blei-Calcium-Legierung mit (Gew.%) 0,08 Ca, 0,01 Sn, 0,005 Ag und 0,05 Bi wurden Gitter für Bleiakkumulatoren im üblichen Kokillengußverfahren hergestellt. Die Gitter erreichten bereits nach 1 bis 2 Stunden nach
25 dem Abguß Härtewerte von ca. 14 bis 16 HV1/180, so daß sie ohne einen nennenswerten Zeitverzug weiterverarbeitet werden konnten. Aus diesen Gittern wurden dann Starterbatterien gebaut und diese nach DIN 43539/B1. 2 geprüft. Die Batterien hielten im Haltbarkeitstest mehr als 5 Wochen-
30 zyklen aus und erfüllten darüber hinaus alle Anforderungen, die im allgemeinen an wartungsfreie Starterbatterien gestellt werden (vgl. DIN 43539/B1. 2).

- 4 -

ORIGINAL INSPECTED

3045683

- 5 -

2. Beispiel

Ein Gußblock einer Blei-Calcium-Legierung mit (Gew.%) 0,08 Ca, 0,3 Sn, 0,005 Ag, 0,025 Bi wurde durch eine kombinierte Wärme- und Walzbehandlung zu einem Blech von 0,8 bis 1 mm Dicke, das eine hohe Festigkeit und Duktilität aufwies, verarbeitet. Aus diesem Blech wurden sodann durch Stanzen und Strecken Masseträger hergestellt. Die mit diesen Masseträger ausgerüsteten Starterbatterien erreichten im Haltbarkeitstest gemäß DIN 43539/Bl. 2 mehr als 5 Wochenzyklen und genügten darüber hinaus allen von DIN 43539/Bl. 2 an wartungsfreie Starterbatterien gestellten Anforderungen.